



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 14 605 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 23 C 22/83
B 05 D 7/16
C 25 D 5/48
C 09 D 1/02
C 09 D 183/06
C 09 D 5/08

②① Aktenzeichen: 198 14 605.1
②② Anmeldetag: 1. 4. 98
②③ Offenlegungstag: 7. 10. 99

DE 198 14 605 A 1

⑦① Anmelder:
Kunz GmbH, 65468 Trebur, DE

⑦④ Vertreter:
Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65189
Wiesbaden

⑦② Erfinder:
Kunz, Volker, 65468 Trebur, DE; Donsbach,
Hermann, 65468 Trebur, DE; Flamme, Burkhard,
58099 Hagen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Mittel zur Versiegelung von metallischen, insbesondere aus Zink oder Zinklegierungen bestehenden Untergründen
- ⑤⑦ Ein Versiegelungsmittel für metallische, insbesondere aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Untergründe, ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wäßrigen Dispersion
- a) wenigstens eines Silanderivates und
 - b) von kolloidaler Kieselsäure und/oder kolloidalem Silikat besteht.
- Dieses Mittel kann zur direkten Beschichtung metallischer Untergründe ohne deren Chromatierung verwendet werden.

DE 198 14 605 A 1

Es ist bekannt, Eisenteile, wie Schrauben, Muttern, Feder, Klammern usw., sowie größere Teile, wie Gestellteile, Balkongitter, Zaunpfosten oder dergleichen, für den Korrosionsschutz beispielsweise galvanisch oder mechanisch zu verzinken. Um den Korrosionsschutz weiter zu verbessern, ist es üblich, solchermaßen verzinkte Gegenstände oder aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Teile zu chromatieren oder passivieren. Da Chrom-VI-Verbindungen krebserregend und giftig sind und aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr benutzt werden dürfen, ging man in jüngerer Vergangenheit häufig zur Passivierung mit dreiwertigem Chrom über. Auch die Verwendung von Chrom-III-Verbindungen soll aber in der Zukunft reduziert werden.

Zur Nachbehandlung von chromatierten oder passivierten Verzinkungsschichten oder Zinklegierungsschichten von Stahlteilen sind aus der DE-A-41 38 218 Nachtauchmittel bekannt, die in einem organischen Lösungsmittel Titansäureester und/oder Titanchelate sowie organofunktionelle Polysiloxane enthalten. Als organische Lösungsmittel werden insbesondere Alkohole oder Kohlenwasserstoffe verwendet.

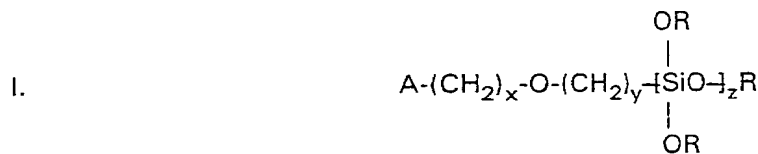
Es zeigte sich, daß derartige wäßrige Nachbehandlungsmittel nicht über längere Zeit beständig sind und sich durch UV-Einwirkung dunkelrot färben. Außerdem sind sie nicht überlackierbar, was für viele Anwendungsgebiete einen erheblichen Nachteil darstellt. Für größere Teile ergeben diese bekannten Nachbehandlungsmittel nur einen unzureichenden Korrosionsschutz, und besonders nachteilig ist auch, daß in ihnen organische Lösungsmittel verwendet werden müssen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, Chrom-VI-freie Versiegelungsmittel für den Korrosionsschutz von metallischen, insbesondere aus Zink- bzw. Zinklegierungen bestehenden Untergründen zu bekommen, die frei von organischen Lösungsmitteln und vorzugsweise für eine Überlackierung geeignet sind.

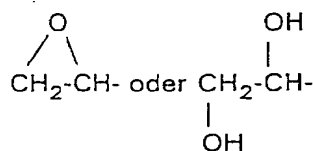
Zur Lösung dieser Aufgabe bestehen die erfindungsgemäßen Mittel zur Versiegelung metallischer, insbesondere aus Zink bzw. Zinklegierungen bestehender Untergründe aus wäßrigen Dispersionen

- a) wenigstens eines Silanderivates und
- b) von kolloidaler Kieselsäure und/oder eines kolloidalen Silikates.

Bevorzugt besitzt das Silanderivat die allgemeine Formel



worin A einer der Resten



ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 und y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, die Reste R untereinander gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C₁₋₆-Alkylgruppe bedeuten und z eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Diese Versiegelungsmittel können frei von organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen, sein und ergeben einen hervorragenden Korrosionsschutz von metallischen, wie aus Aluminium, Zink oder Zinklegierungen bestehenden Untergründe ohne Verwendung von Chrom-VI. Außerdem sind diese Versiegelungsmittel überlackierbar und ergeben eine gute Haftung zu üblichen Korrosionsschutzlacken, wobei dünne Lackschichten ausreichen, was bei Kleinteilen, wie Schrauben, Muttern und dergleichen, beispielsweise für die Maßhaltigkeit von Gewinden von Vorteil ist.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Versiegelungsmittel sind über Monate beständig und können bei Temperaturen von 10 bis 90, vorzugsweise von 20 bis 30 oder 40 bis 50°C verarbeitet werden.

Bevorzugt sind in der obigen Formel I x und y ganze Zahlen von 1 bis 4, wobei x besonders bevorzugt 1 und y besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 3 sind. R bedeutet bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. A ist bevorzugt die Gruppe CII₂OII-ClOII-.

Kolloidale Kieselsäuren in der Form von Solen oder Gelen, insbesondere von Solen, sind im Handel erhältlich, wie beispielsweise unter dem Handelsnamen "Ludox" oder "Levasil". Kolloidale Kieselsäuren sind Salze von Kieselsäure, wie beispielsweise und bevorzugt Lithiumsalze, die auch unter der Bezeichnung "Lithiumpolysilikat" bekannt sind. In diesen kolloidalen Kieselsäure-Lithiumsalzen ist das Molverhältnis von SiO₂/Li₂O zweckmäßig im Bereich von 4,5 bis 5,5, vorzugsweise im Bereich von 4,8 bis 5,2.

Der kolloidale Stoff (b) kann zur Einstellung des pH-Wertes herangezogen werden, wobei durch entsprechende Mischungen beliebige pH-Werte erzielt werden können. Die Verwendung von Lithiumpolysilikat oder anderen anionischen Polysilikaten, Solen oder Gelen ergibt beispielsweise einen alkalischen pH-Wert im Bereich von pH 9 bis 11, während die Verwendung von kolloidalem kationischem SiO₂ einen sauren pH-Wert ergibt. Durch gezielte Mischungen von Lithiumpolysilikat oder anderen anionischen Polysilikaten, Solen oder Gelen und kolloidalem kationischem Kieselsol kön-

nen beliebige dazwischenliegende pH-Werte eingestellt werden.

Das Gewichtsverhältnis von b : a liegt zweckmäßig im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1, besonders bei etwa 2 : 1. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel liegt günstigerweise bei 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bei 20 bis 90 Gew.-%, besonders bei 70 bis 80 Gew.-%.

Besonders günstig ist es, die Reibungszahl der behandelten Teile, wie beispielsweise von Schrauben oder Muttern, durch Zusatz von Wachsdispersionen oder Wachspigmenten zu den erfindungsgemäßen Mitteln zu verbessern. Dies gilt insbesondere für alkalische, neutrale oder saure Versiegelungsmittel nach der Erfindung. Hierzu kann das erfindungsgemäße Versiegelungsmittel mit dem betreffenden Wachs vermahlen werden, oder es können anionische, kationische und/oder nichtionische Wachsdispersionen zugemischt werden, wobei beliebige Wachse eingesetzt werden können und fluorhaltige oder fluorfreie Formulierungen möglich sind.

Es ist auch in bestimmten Verwendungen zweckmäßig, zur Steuerung der Untergrundbenetzung Netzmittel, wie Polypropylen- oder Polyethylen-, Polyethylenoxide oder modifizierte Siloxane als Netzmittel zuzusetzen. Bei Bedarf können organische Bindemitteldispersionen zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel können vollständig auf wäßriger Basis beruhen, ohne daß organische Lösungsmittel zugesetzt werden müssen. Die Erfindung schließt aber nicht aus, daß für bestimmte Zwecke geringe Mengen organischer Lösungsmittel, wie ein-, zwei- oder dreiwertige Alkohole, zugegeben werden, wenn dies mit den Auflagen des Umweltschutzes vereinbar ist. Wichtig ist, daß die erfindungsgemäßen Mittel kein Chrom-VI enthalten.

Die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel sind bei Fehlbeschichtungen mit Hilfe heißer alkalischer Lösungen oder Säuren entfernbar. Das Auftragen der Versiegelungsmittel kann mit herkömmlichen Methoden erfolgen, wie durch Tauchverfahren, Spritzverfahren mit Spritzpistole und Zentrifugenapplikation. Die Versiegelungsmittel können direkt auf Zink- oder Zinklegierungsuntergründen aufgebracht werden, erforderlichenfalls jedoch auch auf chromatierten, phosphatierten, passivierten oder gefärbten Zink- bzw. Zinklegierungsschichten. Die erfindungsgemäßen getrockneten Versiegelungsmittel können, wie erwähnt, überlackiert werden, wobei übliche organische Harze und Silikonharze eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man wäßrige Systeme. Die Bindungsfestigkeit der erfindungsgemäßen Mittel zu solchen Überlackierungen ist hervorragend. Blasenbildung organischer Decklacke, die im Mikroschichtbereich, z. B. von 8 bis 20 µm, arbeiten, wird praktisch vermieden. Günstig sind zum Überlackieren insbesondere wassermischbare Lacke und Beschichtungssysteme. Die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel können in Verbindung mit Elektrophoreselacken eingesetzt werden, die anaphoretisch oder kathaphoretisch abgeschieden werden. Bekannt ist, daß Kataphorese Tauchlacke im Korrosionsschutz bessere Ergebnisse als Anaphorese Tauchlacke erzielen. Die erfindungsgemäßen Versiegelungsmittel erhöhen den Korrosionsschutz der anaphoretischen Tauchlacke und ergeben auf gegebenenfalls phosphatierten, chromatierten, passivierten oder gefärbten Zink- und Zinklegierungsuntergründen mit kataphoretisch abgeschiedenen Tauchlacken vergleichbare Ergebnisse. Dabei liegt kein Unterschied der Ergebnisse bei der Applikation am Gestell oder bei der Trommelbeschichtung vor.

Ein weitere Vorteil besteht darin, daß Zink- oder Zinklegierungsschichten, wie Zink-Kobalt, Zink-Eisen, Zink-Zinn oder Zink-Nickel III-wertig passiviert oder schwarzgefärbt und versiegelt werden können bzw. die Versiegelung ohne Passivierung direkt auf den später zu lackierenden Untergrund aufgetragen werden kann. Die versiegelten Untergründe zeigen in Kombination mit nachfolgenden Lackschichten sehr gute Korrosionsschutzstandzeiten im Bereich von 500–1500 h im Salzsprühstest nach DIN 50 021-SS und sind Chrom-IV-frei. Die Lackschichten können durch Elektrophorese, Tauchschleuderverfahren, konventionelles Spritzen, konventionelles Tauchen usw. aufgetragen werden.

Der oben angeführte Aufbau von Metall-, insbesondere Zink- bzw. Zinklegierungsuntergrund plus Versiegelung plus Lack bietet hervorragende isolierende Eigenschaften und dient zur Vermeidung von Kontaktkorrosion bei Bauteilen aus Stahl, die im Verbund mit Magnesium oder Aluminium zum Einsatz kommen. Die Versiegelung erzeugt durch die Applikationsmethode eine sogenannte Dampfsperre mit den Metall-, insbesondere Zink- bzw. Zinklegierungsschichten. Kommt es zur Verletzung der Lackschicht (Topcoat), ist durch die Versiegelung nicht der benötigte Kontaktkorrosionsschutz vorhanden.

Beispiel 1

Handelsübliches hydrolysiertes 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilan	20 Gew.-%
Lithiumpolysilikat	40 Gew.-%
Wasser	40 Gew.-%

Beispiel 2

Hydrolysiertes 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilan wie in Beispiel 1	20 Gew.-%
Kieselöl kationisch, sauer bis neutral	40 Gew.-%
Wasser	40 Gew.-%

Beispiel 3

Hydrolysiertes 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilan wie in Beispiel 1	
Lithiumpolysilikat	20 Gew.-%

Kieselzol kationisch sauer bis neutral	20 Gew.-%
Wasser	40 Gew.-%

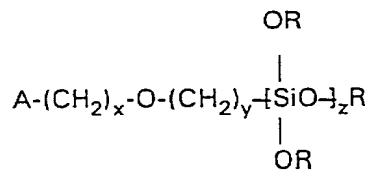
Der pH-Wert der Zusammensetzungen 1 und 3 liegt im Bereich von 9 bis 11, derjenige der Zusammensetzung 2 im Bereich von 3 bis 5. Durch beliebige Abmischungen können dazwischenliegende pH-Werte, wie neutraler pH-Wert, eingestellt werden.

Beispiel 4

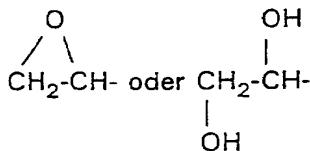
Hydrolysiertes 3-Glycidyloxypropyltri- alkoxysilan	10 Gew.-%
Glycidyloxytrimethoxysilan	10 Gew.-%
Lithiumpolysilikat	10 Gew.-%
Propanol	15 Gew.-%
Wasser	55 Gew.-%

Patentansprüche

1. Versiegelungsmittel für metallische, insbesondere aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Untergründe, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus einer wäßrigen Dispersion
 - a) wenigstens eines Silanderivates und
 - b) von kolloidaler Kieselsäure und/oder kolloidalem Silikat besteht.
2. Versiegelungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Silanderivat ein solches der allgemeinen Formel



enthält,
worin A einer der Reste;



bedeutet, x eine ganze Zahl von 1 bis 6 und y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, die Gruppen R untereinander gleich oder verschieden sind und H oder C₁₋₆ Alkyl bedeuten und z 1 bis 4 bedeutet.

3. Versiegelungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A die Gruppe CH₂OH-CHOH- bedeutet.
4. Versiegelungsmittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß x 1 bis 4, vorzugsweise 1 und y 1 bis 4, vorzugsweise 3 bedeuten.
5. Versiegelungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R H oder Methyl bedeutet.
6. Versiegelungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Silanderivat ein Hydrolyseprodukt von 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilan und/oder Glycidyloxytrimethoxysilan ist.
7. Versiegelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente (b) ein anionisches, alkalisches Kieselsäuresol oder Polysilikatsol, insbesondere Lithiumpolysilikatsol und/oder ein kationisches, saures oder neutrales Kieselsäuresol enthält.
8. Versiegelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich dispergiertes Wachs enthält.
9. Versiegelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein dispergiertes organisches Bindemittel enthält.
10. Verwendung eines Versiegelungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur direkten Beschichtung metallischer Untergründe ohne deren Chromatierung.
11. Verwendung nach Anspruch 10 in Verbindung mit der Aufbringung eines Decklackes.